

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 5月16日

出願番号
Application Number: 特願2003-138347
[ST. 10/C]: [JP2003-138347]

出願人
Applicant(s): 東海ゴム工業株式会社

2003年 7月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3060514

【書類名】 特許願

【整理番号】 TK15-41

【提出日】 平成15年 5月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 F16L 11/00

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県小牧市東三丁目 1 番地 東海ゴム工業株式会社内

 【氏名】 鈴木 淳一郎

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県小牧市東三丁目 1 番地 東海ゴム工業株式会社内

 【氏名】 片山 和孝

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県小牧市東三丁目 1 番地 東海ゴム工業株式会社内

 【氏名】 伊藤 弘昭

【特許出願人】

 【識別番号】 000219602

 【氏名又は名称】 東海ゴム工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100079382

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 西藤 征彦

【先の出願に基づく優先権主張】

 【出願番号】 特願2002-286411

 【出願日】 平成14年 9月30日

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 026767

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9713251

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料系ホース

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 1 つの構成層を備えた燃料系ホースであって、上記ホースの少なくとも内層が、下記の (A) および (B) を用いて形成され、上記 (B) の配合割合が、上記 (A) 100 重量部に対して、5～60 重量部の範囲内であることを特徴とする燃料系ホース。

(A) ポリエステル系樹脂。

(B) コアシェル構造を有する微粒子。

【請求項 2】 上記ホースの少なくとも内層が、上記 (A) および (B) に加えて、導電剤を用いて形成されている請求項 1 記載の燃料系ホース。

【請求項 3】 燃料系ホースが複数の構成層からなり、上記 (A) および (B) を用いて形成された構成層を除く他の構成層が、ポリエステル系樹脂を用いて形成されている請求項 1 記載の燃料系ホース。

【請求項 4】 燃料系ホースが複数の構成層からなり、最外層がポリアミドを用いて形成されている請求項 1 記載の燃料系ホース。

【請求項 5】 燃料系ホースが複数の構成層からなり、内層および最外層を除く中間層の少なくとも一つが、下記 (a) の材料で構成され、その外周の放電加工処理面を介して、アミン富化樹脂を必須成分とする構成層が、上記中間層の外周に積層形成されている請求項 1 記載の燃料系ホース。

(a) ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレートおよびポリエチレンナフタレートからなる群から選ばれた少なくとも一つのポリエステル系樹脂。

【請求項 6】 燃料系ホースが複数の構成層からなり、内層および最外層を除く中間層の少なくとも一つが、下記 (a) の材料で構成されている請求項 1 記載の燃料系ホース。

(a) ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレートおよびポリエチレンナフタレートからなる群から選ばれた少なくとも一つのポリエステル系樹脂。

【請求項 7】 燃料系ホースが複数の構成層からなり、最外層が下記 (b) の材料で構成されている請求項 6 記載の燃料系ホース。

(b) ポリブチレンテレフタレート系熱可塑性エラストマー、ポリブチレンナフタレート系熱可塑性エラストマー、ポリブチレンテレフタレートとエラストマー成分を混合してなるブレンド物、およびコアシェル構造を有する微粒子を含有するポリブチレンテレフタレートからなる群から選ばれた少なくとも一つ。

【請求項 8】 上記 (a) の材料で構成された中間層に接する外周層および内周層が、ポリブチレンテレフタレートとエラストマー成分を混合してなるブレンド物、およびコアシェル構造を有する微粒子を含有するポリブチレンテレフタレートの少なくとも一方の材料で構成されている請求項 6 記載の燃料系ホース。

【請求項 9】 燃料系ホースが複数の構成層からなり、内層および最外層を除く中間層の少なくとも一つが、下記 (a) の材料で構成されている請求項 4 記載の燃料系ホース。

(a) ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレートおよびポリエチレンナフタレートからなる群から選ばれた少なくとも一つのポリエステル系樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ガソリン、アルコール混合ガソリン（ガソホール）、アルコール、水素、液体石油ガス（LPG）、圧縮天然ガス（CNG）、軽油、ジメチルエーテルのような燃料の輸送用配管等として用いられる燃料系ホースに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、自動車を取り巻く燃料ガスの蒸散規制は厳しくなっており、燃料系ホースからの燃料の蒸散量の大幅な低減が求められ、これに対応する低透過な自動車用燃料系ホースが各種検討されている。このような燃料系ホースとしては、例えば、燃料の透過が少なく、低透過性材料である、ポリブチレンナフタレート

(PBN) やポリブチレンテレフタレート (PBT) 等のポリエステル系樹脂を用いたホースが提案されている。しかし、上記PBNやPBT等のポリエステル系樹脂は、非常に剛性があるため、ポリエステル系樹脂のみを用いて単層構造のホースを形成した場合、ホースの柔軟性が劣る。したがって、上記ポリエステル系樹脂の厚みを薄くして、熱可塑性樹脂層との積層構造にするのが一般的である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記PBNやPBT等のポリエステル系樹脂は、他の材料との接着性が悪いため、上記ポリエステル系樹脂層と、上記熱可塑性樹脂層との積層化には、両層の界面に接着剤層を形成する必要がある、その分だけ製造工程が複雑化するといった問題があった。そこで、上記PBNやPBT等のポリエステル系樹脂層の内周面に、ポリエステル系熱可塑性エラストマー材料からなる内層を形成したホースが提案されている（例えば、特許文献1参照）。このホースは、ポリエステル系熱可塑性エラストマー材料からなる内層と、その外周面に形成されるPBNやPBT等のポリエステル系樹脂層とが、同じポリエステル系材料からなるため、2層同時に押し出すことにより、接着剤レスで、両層を積層接着することが可能である。しかしながら、本発明者らは、上記特許文献1に記載のホースについて、さらに詳細に研究を重ねた結果、上記ホースは、ポリテトラメチレングリコール (PTMG) 等のポリエーテル成分を多量に共重合してなるポリエステル系熱可塑性エラストマー材料を内層に用いているため、燃料用途で特に重要となる、ガソリンが酸化されて生成するサワーガソリンに対する耐性（耐サワーガソリン性）が不十分であることを突き止めた。

【0004】

【特許文献1】

特開 2002-213655号公報

【0005】

本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、自動車用燃料等に対する低透過性に優れ、しかも耐サワーガソリン性にも優れた燃料系ホースの提供をその

目的とする。

【0 0 0 6】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するために、本発明の燃料系ホースは、少なくとも 1 つの構成層を備えた燃料系ホースであって、上記ホースの少なくとも内層が、下記の (A) および (B) を用いて形成され、上記 (B) の配合割合が、上記 (A) 1 0 0 重量部に対して、5 ～ 6 0 重量部の範囲内であるという構成をとる。

(A) ポリエステル系樹脂。

(B) コアシェル構造を有する微粒子。

【0 0 0 7】

すなわち、本発明者らは、自動車用燃料等に対する低透過性に優れ、しかも耐サワーガソリン性にも優れた燃料系ホースを得るべく、鋭意研究を重ねた。その結果、燃料系ホースの少なくとも内層を、ポリエステル系樹脂と、コアシェル構造を有する微粒子とを所定の割合で配合して構成すると、燃料低透過性および耐サワーガソリン性に優れるとともに、低温柔軟性にも優れることを見だし、本発明に到達した。

【0 0 0 8】

【発明の実施の形態】

つぎに、本発明の実施の形態を詳しく説明する。

【0 0 0 9】

本発明の燃料系ホースは、例えば、図 1 に示すように、内層 1 の外周面に中間層 2 が形成され、さらにその外周面に外層 3 が形成されて構成されている。本発明においては、上記内層 1 が、ポリエステル系樹脂 (A 成分) およびコアシェル構造を有する微粒子 (B 成分) を特定の割合で用いて形成されていることが最大の特徴である。

【0 0 1 0】

上記内層 1 用材料としては、ポリエステル系樹脂 (A 成分) およびコアシェル構造を有する微粒子 (B 成分) が用いられる。

【0 0 1 1】

上記ポリエステル系樹脂（A成分）としては、特に限定はないが、例えば、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリブチレンナフタレート（PBN）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等の樹脂材料があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0012】

上記PBTは、例えば、ジメチルテレフタレート（DMT）と、1,4-ブタンジオールとを原料とするDMT法や、テレフタル酸（TPA）と、1,4-ブタンジオールとを原料とする直接重合法等により得ることができる。

【0013】

また、PBNは、例えば、2,6-ジメチルナフタレート（DMN）と、1,4-ブタンジオールとを原料とするエステル交換法や、2,6-ナフタレンジカルボン酸と、1,4-ブタンジオールとを原料とする直接重合法等により得ることができる。

【0014】

また、PENは、例えば、2,6-ジメチルナフタレート（DMN）と、エチレングリコールとを原料とするエステル交換法や、2,6-ナフタレンジカルボン酸と、エチレングリコールとを原料とする直接重合法等により得ることができる。

【0015】

また、PETは、例えば、ジメチルテレフタレート（DMT）と、エチレングリコールとを原料とするDMT法や、テレフタル酸（TPA）と、エチレングリコールとを原料とする直接重合法等により得ることができる。

【0016】

なお、上記ポリエステル系樹脂（A成分）は、上記PBT等の樹脂材料に、ダイマー酸、ポリカプロラクトン、ポリテトラメチレングリコール（PTMG）等の少なくとも一つを共重合させた熱可塑性エラストマー（TPEE）として使用することも可能である。また、上記ポリエステル系樹脂（A成分）は、上記PBT等の樹脂材料と、エラストマー成分を混合してなるブレンド物であっても差し

支えない。このエラストマー成分としては、例えば、エチレンプロピレンゴム（EPM、EPDM）、マレイン酸変性EPM、マレイン酸変性EPDM、オレフィン系熱可塑性エラストマー等のオレフィン系エラストマーや、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、スチレン系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）、水添NBR、スチレンブタジエンゴム（SBR）、水添SBR、イソプレングム、フッ素ゴム、アクリルゴム、エチレン-エチルアクリレート共重合体（EEA）、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体（EGMA）等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0017】

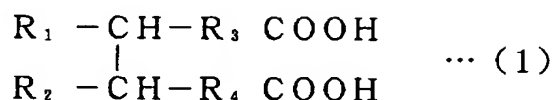
上記ダイマー酸とは、有機酸2分子が反応して二量体になったものをいい、例えば、脂肪族ダイマー酸、脂環族ダイマー酸、芳香族ダイマー酸等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0018】

ここで、脂肪族ダイマー酸としては、例えば、下記の一般式（1）または一般式（2）で表されるダイマー酸等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0019】

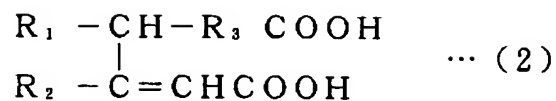
【化1】



〔式中、 R_1 および R_2 は、それぞれアルキル基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。また、 R_3 および R_4 は、それぞれアルキレン基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。ただし、 $R_1 \sim R_4$ の炭素数の合計は、24～36の範囲内が好ましい。〕

【0020】

【化2】



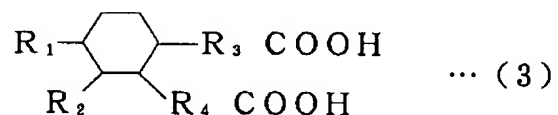
〔式中、 R_1 および R_2 は、それぞれアルキル基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。 R_3 はアルキレン基を示す。ただし、 $R_1 \sim R_3$ の炭素数の合計は、24～36の範囲内が好ましい。〕

【0021】

また、脂環族ダイマー酸としては、例えば、下記の一般式(3)、一般式(4)、一般式(5)、一般式(6)で表されるダイマー酸等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0022】

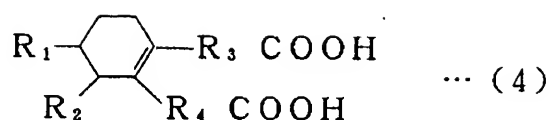
【化3】



〔式中、 R_1 および R_2 は、それぞれアルキル基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。また、 R_3 および R_4 は、それぞれアルキレン基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。ただし、 $R_1 \sim R_4$ の炭素数の合計は、24～36の範囲内が好ましい。〕

【0023】

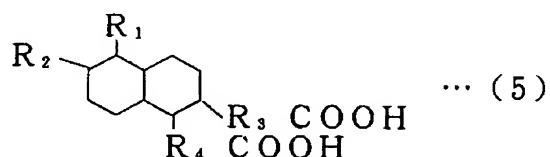
【化 4】



〔式中、 R_1 および R_2 は、それぞれアルキル基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。また、 R_3 および R_4 は、それぞれアルキレン基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。ただし、 $R_1 \sim R_4$ の炭素数の合計は、24～36の範囲内が好ましい。〕

【0024】

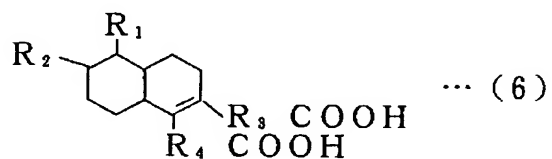
【化 5】



〔式中、 R_1 および R_2 は、それぞれアルキル基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。また、 R_3 および R_4 は、それぞれアルキレン基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。ただし、 $R_1 \sim R_4$ の炭素数の合計は、24～36の範囲内が好ましい。〕

【0025】

【化 6】



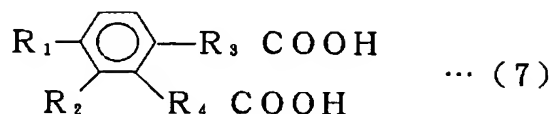
〔式中、 R_1 および R_2 は、それぞれアルキル基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。また、 R_3 および R_4 は、それぞれアルキレン基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。ただし、 $R_1 \sim R_4$ の炭素数の合計は、24～36の範囲内が好ましい。〕

【0026】

また、芳香族ダイマー酸としては、例えば、下記の一般式（7）で表されるダイマー酸等があげられる。

【0027】

【化7】



〔式中、 R_1 および R_2 は、それぞれアルキル基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。また、 R_3 および R_4 は、それぞれアルキレン基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。ただし、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ の炭素数の合計は、24～36の範囲内が好ましい。〕

【0028】

上記ダイマー酸の好ましい具体例としては、ユニケマ社製のPRIPOL 1008〔炭素数36で、芳香族タイプ／脂環族タイプ／脂肪族タイプ＝9／54／37（モル比）の水添ダイマー酸〕、ユニケマ社製のPRIPOL 1009〔炭素数36で、芳香族タイプ／脂環族タイプ／脂肪族タイプ＝13／64／23（モル比）の水添ダイマー酸〕、ユニケマ社製のPRIPOL 1098〔炭素数36で、芳香族タイプ／脂環族タイプ／脂肪族タイプ＝13／64／23（モル比）の未水添ダイマー酸〕、ユニケマ社製のPRIPLASTA 3008（上記PRIPOL 1008のジメチルエステル）、ユニケマ社製のPRIPLASTA 1899（上記PRIPOL 1009のジメチルエステル）等があげられ、特に好ましくはPRIPOL 1008、PRIPOL 1009、PRIPLASTA 3008、PRIPLASTA 1899等の水添ダイマー酸である。

【0029】

本発明において、上記ポリエステル系樹脂（A成分）とともに用いられる、コアシェル構造を有する微粒子（以下、「コアシェルポリマー」と略す）（B成分

）としては、特に限定はないが、例えば、ゴム状ポリマーからなるコア層を、ガラス状ポリマーからなるシェル層で包含してなる多層構造のものがあげられる。上記コア層とシェル層とは、通常、グラフト共重合によって結合されている。

【0030】

まず、コア層を構成するゴム状ポリマーとしては、特に限定はないが、耐衝撃性の点から、ガラス転移温度 (T_g) が -10°C 以下のものが好ましく、 T_g が -30°C 以下のものが特に好ましい。

【0031】

このようなコア層を構成するポリマーとしては、例えば、珪素系エラストマー、ジエン系エラストマー、アクリル系エラストマー等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0032】

上記珪素系エラストマーとしては、例えば、オルガノシロキサンモノマーを重合させたものがあげられる。上記オルガノシロキサンモノマーとしては、例えば、ヘキサメチルトリシクロシロキサン、オクタメチルシクロシロキサン、デカメチルペンタシクロシロキサン、ドデカメチルヘキサシクロシロキサン、トリメチルトリフェニルシロキサン、テトラメチルフェニルシクロテトラシロキサン、オクタフェニルシクロテトラシロキサン等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0033】

また、ジエン系エラストマーとしては、例えば、ブタジエン単量体を重合して得られるポリブタジエン等があげられる。

【0034】

また、アクリル系エラストマーとしては、例えば、アクリル酸エステルと、少量の架橋性モノマーとを重合させたもの等があげられる。上記アクリル酸エステルとしては、例えば、ブチルアクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。また、上記架橋性モノマーとしては、例えば、ブチレンジアクリレート、ブチ

レンジメタクリレート、トリメチロールプロパン等のポリオールとアクリル酸とのエステル類、ジビニルベンゼン、ビニルアクリレート、ビニルメタクリレート等のビニル化合物、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、ジアリルマレート、ジアリルフマレート、ジアリルイタニレート、モノアリルマレート、モノアリルフマレート、トリアリルシアヌレート等のアリル化合物等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0035】

このようなコア層を構成するゴム状ポリマーの、コアシェルポリマー（B成分）全体に占める割合は、耐衝撃性の点から、50～90重量%の範囲内が好ましい。

【0036】

つぎに、シェル層を構成するガラス状ポリマーとしては、特に限定はないが、取扱性の点から、T_gが30℃以上のものが好ましく、T_gが40℃以上のものが特に好ましい。

【0037】

このようなシェル層を構成するガラス状ポリマーとしては、例えば、ビニル系ポリマー等があげられる。上記ビニル系ポリマーは、芳香族ビニル系モノマー、シアン化ビニルモノマー、メタクリル酸エステル系モノマーおよびアクリル酸エステルモノマーからなる群から選ばれた少なくとも一種のモノマーを、重合あるいは共重合させることにより得ることができる。

【0038】

特に、シェル層を構成するガラス状ポリマーとしては、ポリエステル系樹脂（A成分）との相溶性を高め、耐衝撃性を向上するという点から、分子構造中に極性官能基を有するものが好ましい。上記極性官能基としては、特に限定はないが、例えば、カルボキシル基、エステル基、アミド基、エポキシ基、アミノ基、水酸基、エーテル基等があげられる。これらのなかでも、耐衝撃性がより向上する点で、エポキシ基、カルボキシル基が特に好ましい。

【0039】

また、コアシェルポリマー（B成分）の平均粒径は、50～1000nmの範

囲内が好ましく、特に好ましくは100～700 nmである。なお、コア層およびシェル層は、それぞれ2層以上の多層構造であっても差し支えない。

【0040】

このようなコアシェルポリマー（B成分）としては、具体的には、エポキシ基を有するガラス状ポリマーからなるシェル層を備えたコアシェルポリマー（ガンツ化成社製、IM-203）、カルボキシル基を有するガラス状ポリマーからなるシェル層を備えたコアシェルポリマー（ガンツ化成社製、IM-301）等があげられる。

【0041】

本発明において、コアシェルポリマー（B成分）の配合割合は、上記ポリエステル系樹脂（A成分）100重量部（以下「部」と略す）に対して、5～60部の範囲内に設定する必要がある、好ましくは10～40部の範囲内である。すなわち、上記B成分の割合が5部未満であると、燃料系ホースの耐衝撃性が向上せず、低温柔軟性に劣り、逆に60部を超えると、耐熱老化性が低下し、ガソリンによる膨潤も大きくなるからである。

【0042】

なお、冒頭で述べた内層1（図1参照）は、燃料ポンプで発生した静電気をホース外部へ放電して逃がし、静電気による燃料（ガソリン等）への引火等の事故を防止する目的で、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、金属粉等の導電剤を配合して、導電化しても差し支えない。

【0043】

つぎに、内層1の外周面に形成される中間層2用材料としては、特に限定はないが、PBT、PBN、PET、PEN等のポリエステル系樹脂が好適に用いられる。このポリエステル系樹脂は、先にも述べたように、熱可塑性エラストマー（TPEE）や、エラストマー成分とのブレンド物として使用することも可能である。上記中間層2用材料は、ポリエステル系樹脂と、先に述べたコアシェルポリマー（B成分）とを併用したものであっても差し支えない。

【0044】

なお、上記中間層2は、上記内層1と同様、カーボンブラック、カーボンナノ

チューブ、金属粉等の導電剤を配合して、導電化しても差し支えない。

【0045】

また、上記中間層2の外周面に形成される外層3用材料としては、例えば、熱可塑性エラストマー（TPEE）や、ポリエステル系樹脂とエラストマー成分とのブレンド物、もしくはこれらと、先に述べたコアシェルポリマー（B成分）とを併用したものであっても差し支えない。

【0046】

なお、上記外層3用材料としては、例えば、ポリアミドやアミン富化樹脂を用いても差し支えない。このように、外層3用材料として、ポリアミドやアミン富化樹脂を用いると、ホースの柔軟性が向上するため好ましい。本発明において、アミン富化樹脂とは、アミノ基含有量がおおむね 4×10^{-5} g 当量/g 以上である樹脂をいい、このアミン富化樹脂を用いると、接着性が向上するようになるため好ましい。アミン富化樹脂でない通常のポリアミドは、アミノ基含有量が 3×10^{-5} g 当量/g 程度であり、本発明に用いるアミン富化樹脂に比べて、アミノ基含有量が低めである。なお、上記アミノ基含有量の測定は、例えば、中和—電位差滴定法により測定することができる。

【0047】

ここで、アミン富化樹脂について、より詳しく説明すると、アミン富化樹脂は、例えば、熱可塑性樹脂に対してアミノ基をもつ化合物を混合するか、もしくは上記アミノ基をもつ化合物を熱可塑性樹脂と反応させることにより得ることができる。熱可塑性樹脂としては、ポリアミドやポリオレフィンがあげられ、耐熱性、耐燃料油性、機械的強度の点で、ポリアミドが好ましい。ポリアミドとしては、具体的には、PA6、PA610、PA612、PA99、PA912、PA6/66 共重合体、PA11、PA12等があげられ、これらのなかでもPA11、PA12が好ましい。上記ポリオレフィンとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン—プロピレン共重合体、オレフィン系熱可塑性エラストマー等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。また、これらの熱可塑性樹脂に対して混合させる、もしくは反応させる上記アミノ基をもつ化合物としては、特に限定はなく、例えば、メタキシリ

レンジアミン、パラキシリレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、脂肪族ジアミン、脂肪族ポリアミン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノ変性樹脂等があげられる。

【0048】

上記熱可塑性樹脂としてポリアミドを用いる場合は、ポリアミドにアミノ基をもつ化合物を溶融混合させる方法、ポリアミドの重合後においてカルボキシル基をアミノ基により修飾（例えば、末端のカルボキシル基にジアミン化合物を結合させる）する等の方法により、アミン富化樹脂を得ることができる。また、上記熱可塑性樹脂として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン-プロピレン共重合体、オレフィン系熱可塑性エラストマー等のポリオレフィンを用いる場合も、上記と同様にして、アミノ基等を付加することにより、アミン富化樹脂を得ることができる。

【0049】

なお、上記外層 3 は、上記内層 1 と同様、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、金属粉等の導電剤を配合して、導電化しても差し支えない。

【0050】

本発明の燃料系ホースは、例えば、つぎのようにして製造することができる。すなわち、まず、ポリエステル系樹脂（A 成分）およびコアシェルポリマー（B 成分）を必須成分とする内層 1 用材料と、上記中間層 2 用材料と、上記外層 3 用材料をそれぞれ準備する。ついで、これらを押し出し成形機を用いて 3 層同時押し出しし、真空サイジング等でサイジングと同時に、冷却水槽中で冷却固化することにより、目的とする燃料系ホース（図 1 参照）を作製することができる。なお、本発明の燃料系ホースは、例えば、コルゲータ等を用いて、ホースの少なくとも一部に蛇腹構造を形成した構造であっても差し支えない。

【0051】

なお、上記の製法においては、内層 1 と中間層 2 と外層 3 とを、3 層同時押し出しによって成形する方法について説明したが、これに限定するものではなく、例えば、内層 1 を押し出し成形した後、この内層 1 の外周面に中間層 2、外層 3

を順次押し出し成形しても差し支えない。

【0052】

このようにして得られる本発明の燃料系ホース各層の厚みは、内層 1 の厚みは、通常、0.01～1mmであり、好ましくは0.05～0.4mmである。上記中間層 2 の厚みは、通常、0.01～0.5mmであり、好ましくは0.05～0.4mmである。また、上記外層 3 の厚みは、通常、0.1～3mmであり、好ましくは0.3～1mmである。そして、本発明の燃料系ホースの内径は、通常、3～60mmであり、好ましくは4～30mmである。

【0053】

本発明の燃料系ホースは、前記図 1 に示したような 3 層構造に限定されるものではなく、単層構造、2 層構造、もしくは 4 層以上の多層構造であっても差し支えない。ただし、燃料系ホースの少なくとも内層（単層構造ホースの場合は、その層）は、上記ポリエステル系樹脂（A 成分）およびコアシェルポリマー（B 成分）を、所定の割合で用いて形成されていなければならない。

【0054】

なお、外層 3 用材料として、先に述べたようなポリアミドを用いる場合は、ポリアミド製外層とその内側層との間に接着層を介在させることが好ましい。この接着材としては、例えば、PBTとPA12を重量比で50：50の割合で配合し、これらを二軸混練機を用いて混練したもの等があげられる。

【0055】

また、外層 3 用材料として、先に述べたようなアミン富化樹脂を用いる場合は、アミン富化樹脂製外層と、これに積層される内側層の表面にプラズマ処理を行うことが好ましい。このように、上記アミン富化樹脂製外層の内側層の表面にプラズマ処理を行うと、接着剤レスで、両層を接着することができるため、作業性等の点から好ましい。上記プラズマ処理の条件としては、特に限定はないが、周波数は、通常、0.1～1000MHzの範囲であり、好ましくは1～100MHzである。また、高周波電源の出力は、通常、2～300Wの範囲であり、好ましくは5～200Wである。処理時間は、通常、2～180秒の範囲であり、好ましくは5～60秒である。

【0056】

本発明の燃料系ホースは、自動車用ホースとして好適に用いられるが、トラクター、耕運機等にも用いることができる。

【0057】

つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

【0058】

まず、実施例および比較例に先立ち、下記に示す材料を準備した。

【0059】

〔PBN〕

帝人化成社製、TQB-OT

【0060】

〔PBT〕

ポリプラスチックス社製、セラネックス2001

【0061】

〔非導電PBT+コアシェル①〕

PBT（ポリプラスチックス社製、セラネックス2001）100部に、エポキシ基を有するガラス状ポリマーからなるシェル層を備えたコアシェルポリマー（ガンツ化成社製、IM-203）10部を配合し、これらを二軸混練機を用いて混練りした材料。

【0062】

〔非導電PBT+コアシェル②〕

PBT（ポリプラスチックス社製、セラネックス2001）100部に、上記コアシェルポリマー（ガンツ化成社製、IM-203）20部を配合し、これらを二軸混練機を用いて混練りした材料。

【0063】

〔非導電PBT+コアシェル③〕

PBT（ポリプラスチックス社製、セラネックス2001）100部に、カルボキシル基を有するガラス状ポリマーからなるシェル層を備えたコアシェルポリマー（ガンツ化成社製、IM-301）10部を配合し、これらを二軸混練機を

用いて混練りした材料。

【0064】

〔非導電PBT+コアシェル④〕

PBT（ポリプラスチック社製、セラネックス2001）100部に、上記コアシェルポリマー（ガンツ化成社製、IM-301）2部を配合し、これらを二軸混練機を用いて混練りした材料。

【0065】

〔非導電PBT+コアシェル⑤〕

PBT（ポリプラスチック社製、セラネックス2001）100部に、上記コアシェルポリマー（ガンツ化成社製、IM-203）5部を配合し、これらを二軸混練機を用いて混練りした材料。

【0066】

〔非導電PBT+コアシェル⑥〕

PBT（ポリプラスチック社製、セラネックス2001）100部に、上記コアシェルポリマー（ガンツ化成社製、IM-203）60部を配合し、これらを二軸混練機を用いて混練りした材料。

【0067】

〔非導電PBT+コアシェル⑦〕

PBT（ポリプラスチック社製、セラネックス2001）100部に、上記コアシェルポリマー（ガンツ化成社製、IM-203）100部を配合し、これらを二軸混練機を用いて混練りした材料。

【0068】

〔導電PBT+コアシェル〕

PBT（ポリプラスチック社製、セラネックス2001）100部に、上記コアシェルポリマー（ガンツ化成社製、IM-203）10部と、カーボンブラック（ケッチェン・ブラック・インターナショナル社製、ケッチェンブラックEC600JD）4部を配合し、これらを二軸混練機を用いて混練りした材料。

【0069】

〔導電PBT-ダイマー+コアシェル〕

ダイマー酸を共重合させたPBT系TPEE（カネボウ合繊社製、PBTS01562、ダイマー酸含有量：6mol%）100部に、上記コアシェルポリマー（ガンツ化成社製、IM-203）10部と、カーボンブラック（ケッチェン・ブラック・インターナショナル社製、ケッチェンブラックEC600JD）4部を配合し、これらを二軸混練機を用いて混練りした材料。

【0070】

〔PBTブレンド〕

PBT（85重量%）と、オレフィン系エラストマー（15重量%）のブレンド材料（EMS社製、グリペットB24HNZ）。

【0071】

〔PBT系TPEE①〕

東レ・デュポン社製、ハイトレル5577R07

【0072】

〔PBT系TPEE②〕

カネボウ合繊社製、PBTS01524

【0073】

〔PA12〕

アトフィナ・ジャパン社製、ASEAN OP20TL

【0074】

〔アミン富化PA12〕

ダイセル・デグサ社製、ベスタミドLX9011（アミノ基含有量：5×10⁻⁵g当量/g）

【0075】

つぎに、上記材料を用いて、下記のようにして燃料系ホースを作製した。

【0076】**【実施例1】**

まず、内層用材料として、後記の表1に示す材料を準備した。ついで、この内層用材料を、押し出し機を用いて押し出し成形した後、冷却水槽中で冷却固化することにより、単層構造の燃料系ホース（内径6mm、外径8mm）を作製した

。

【0077】

【実施例 2】

まず、内層用材料および外層用材料として、後記の表 1 に示す材料をそれぞれ準備した。ついで、これら内層用材料および外層用材料を、押し出し機を用いて 2 層同時に押し出し成形した後、冷却水槽中で冷却固化することにより、内層の外周面に外層が形成されてなる 2 層構造の燃料系ホース（内径 6 mm、外径 8 mm）を作製した。

【0078】

【実施例 3】

まず、内層用材料、中間層 A 用材料および外層用材料として、後記の表 1 に示す材料をそれぞれ準備した。ついで、これら内層用材料、中間層 A 用材料および外層用材料を、押し出し機を用いて 3 層同時に押し出し成形した後、冷却水槽中で冷却固化することにより、内層の外周面に中間層 A が形成され、さらにその外周面に外層が形成されてなる 3 層構造の燃料系ホース（内径 6 mm、外径 8 mm）を作製した。

【0079】

【実施例 4～15, 17, 19, 21～25、比較例 1～5】

内層用材料、中間層用材料および外層用材料として、後記の表 1～5 に示す材料をそれぞれ準備した。ついで、これら材料を用い、実施例 2, 3 に準じて、2 層構造、3 層構造、4 層構造、5 層構造の燃料系ホース（内径 6 mm、外径 8 mm）を作製した。

【0080】

【実施例 16】

まず、内層用材料および外層用材料として、後記の表 3 に示す材料をそれぞれ準備した。ついで、この内層用材料を押し出し機を用いて押し出し成形して、内層を形成した。つぎに、減圧プラズマ処理装置内（放電用ガス：Ar、減圧状態：0.1 Torr）の放電室の電極間に、上記内層を導入した。そして、高周波電源およびマッチングボックスにより、インピーダンス整合させた周波数 13.

56MHz、出力10Wの高周波電力を、上記電極に印加してグロー放電を発生させてプラズマを生成し、上記内層の外周表層部に対してプラズマ処理を行った。ついで、このプラズマ処理済み内層の表面に、上記外層用材料を押し出し機を用いて押し出し成形することにより、プラズマ処理済み内層の外周面に外層が形成されてなる2層構造の燃料系ホース（内径6mm、外径8mm）を作製した。

【0081】

【実施例18, 20】

内層用材料、中間層用材料および外層用材料として、後記の表3および表4に示す材料をそれぞれ準備した。そして、実施例16に準じてプラズマ処理を行い、燃料系ホース（内径6mm、外径8mm）を作製した。なお、表中に記載の「プラズマ処理」の項目は、プラズマ処理を行った層を記載しており、例えば、表中の「プラズマ処理」の項目に「中間層A」と記載されていれば、「中間層A」の表面にプラズマ処理を行ったことを示している。

【0082】

このようにして得られた実施例品および比較例品の燃料系ホースを用いて、下記の基準に従い、各特性の評価を行った。これらの結果を、後記の表1～表5に併せて示した。

【0083】

〔ガソリン透過量〕

長さ10mのホース（内径6mm）の両端部を、円錐状の治具を用いて、ホース端部内径が10mmになるように拡径した後、パイプ端部の外周をR処理した外径8mmの金属製パイプ（ただし、外径10mmに拡径されたバルジ加工部を2箇所有する）を2本準備し、上記ホースの端部に1本ずつ圧入した。そして、一方の金属製パイプにはネジ式の目くら栓を装着し、他方の金属製パイプには金属製バルブを装着した。ついで、上記金属製バルブを装着した金属製パイプ側から、ホース内にレギュラーガソリン（エタノール10容量%含有）を封入し、40℃で3000時間処理（なお、1週間毎にレギュラーガソリンを交換）した。そして、CARB SHED法 DBLパターンで、3日間ガソリン透過量を測定し、ガソリン透過量が最大であった日の、ホース1m当たりのガソリン透過量

を算出した。なお、上記測定方法では、 0.1 mg/m/日 が測定限界であるため、 0.1 mg/m/日 未満であったものは「 <0.1 」と標記した。

【0084】

〔耐サワーガソリン性〕

Fuel Cにラウロイルパーオキサイド(LPO)を5重量%混合してなる模擬変性ガソリンを調製した。そして、長さ10mのホースの両端部に金属製パイプを圧入し、圧力レギュレーターを介して、 0.3 MPa の圧力で上記模擬変性ガソリンを、 60°C で8時間循環させた後16時間封入した。これを1サイクルとして30サイクル行った後、ホースをサンプリングして、 180° に折り曲げ、その状態を目視により観察し、耐サワーガソリン性の評価を行った。評価は、ホースに何ら異常の生じなかったものを○、ホースが折れてしまったものを×とした。

【0085】

〔耐加水分解性〕

温度 80°C 、湿度95%の条件下において、ホースを1000時間放置した後、ホースを 180° に折り曲げ、耐加水分解性の評価を行った。評価は、ホース折れ等の異常が生じたものを×、異常が生じなかったものを○とした。

【0086】

〔低温柔軟性〕

ホースを、 -40°C にて4時間冷却した後、 180° に折り曲げ、低温柔軟性の評価を行った。評価は、ホース折れ等の異常が生じたものを×、異常が生じなかったものを○とした。

【0087】

【表 1】

		実 施 例					
		1	2	3	4	5	6
内層用材料		非導電 PBT +アジ ル ①	非導電 PBT +アジ ル ①	非導電 PBT +アジ ル ①	非導電 PBT +アジ ル ①	非導電 PBT +アジ ル ①	非導電 PBT +アジ ル ①
中間層 A 用材料		—	—	PBT	PBT	PBT	PBT
中間層 B 用材料		—	—	—	非導電 PBT +アジ ル ①	PBT ブレ ンド	TPEE②
中間層 C 用材料		—	—	—	—	—	—
外層用材料		—	TPEE①	TPEE①	TPEE①	TPEE①	TPEE①
厚み (μm)	内層	1000	400	300	300	300	300
	中間層 A	—	—	300	300	300	300
	中間層 B	—	—	—	200	200	200
	中間層 C	—	—	—	—	—	—
	外層	—	600	400	200	200	200
プラズマ処理		—	—	—	—	—	—
ガソリン透過量 (mg/m/日)		0.8	1.8	1.2	0.8	0.9	1.2
耐サワーガソリン性		○	○	○	○	○	○
耐加水分解性		○	○	○	○	○	○
低温柔軟性		○	○	○	○	○	○

【0088】

【表 2】

		実 施 例					
		7	8	9	1 0	1 1	1 2
内層用材料		導電P BT- ダイマ-+ア シル	非導電 PBT +アシル ①	非導電 PBT +アシル ②	非導電 PBT +アシル ③	非導電 PBT +アシル ①	導電P BT+ アシル
中間層 A 用材料		非導電 PBT +アシル ①	PBN	PBN	PBN	PBN	非導電 PBT +アシル ①
中間層 B 用材料		PBT	—	—	—	非導電 PBT +アシル ①	PBN
中間層 C 用材料		非導電 PBT +アシル ①	—	—	—	—	—
外層用材料		TPEE①	TPEE①	TPEE①	TPEE①	TPEE②	TPEE①
厚み (μm)	内層	100	300	300	300	300	100
	中間層 A	300	100	100	100	100	200
	中間層 B	200	—	—	—	200	100
	中間層 C	200	—	—	—	—	—
	外層	200	600	600	600	400	600
プラズマ処理		—	—	—	—	—	—
ガソリン透過量 (mg/m/日)		1. 1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
耐サワーガソリン性		○	○	○	○	○	○
耐加水分解性		○	○	○	○	○	○
低温柔軟性		○	○	○	○	○	○

【0089】

【表 3】

		実 施 例					
		1 3	1 4	1 5	1 6	1 7	1 8
内層用材料		導電P BT+ アシル	導電P BT+ アシル	非導電 PBT +アシル ①	非導電 PBT +アシル ①	非導電 PBT +アシル ①	非導電 PBT +アシル ①
中間層A用材料		非導電 PBT +アシル ①	PBT ブレン ド	接着材 *	—	PBN	PBN
中間層B用材料		PBN	PBN	—	—	接着材 *	—
中間層C用材料		非導電 PBT +アシル ①	PBT ブレン ド	—	—	—	—
外層用材料		TPEE②	TPEE②	PA12	アシル 富 化PA 12	PA12	アシル 富 化PA 12
厚み (μm)	内層	100	100	400	400	300	300
	中間層A	200	200	100	—	100	100
	中間層B	100	100	—	—	100	—
	中間層C	200	200	—	—	—	—
	外層	400	400	500	600	500	600
プラズマ処理		—	—	—	内 層	—	中間層 A
ガソリン透過量 (mg/m/日)		<0.1	<0.1	1.7	1.6	<0.1	<0.1
耐サワーガソリン性		○	○	○	○	○	○
耐加水分解性		○	○	○	○	○	○
低温柔軟性		○	○	○	○	○	○

* : PBTとPA12を重量比で50 : 50の割合で配合し、これらを二軸混練機を用いて混練した接着材

【0090】

【表 4】

		実 施 例					
		1 9	2 0	2 1	2 2	2 3	2 4
内層用材料		導電P BT+ J7シ ェル	導電P BT+ J7シ ェル	導電P BT- ダイ マ-+ J7シ ェル	導電P BT- ダイ マ-+ J7シ ェル	導電P BT- ダイ マ-+ J7シ ェル	非導電 PBT +J7シ ェル ⑤
中間層A用材料		非導電 PBT +J7シ ェル ①	非導電 PBT +J7シ ェル ①	非導電 PBT +J7シ ェル ①	PBT ブレ ンド	非導電 PBT +J7シ ェル ①	PBN
中間層B用材料		PBN	PBN	PBN	PBN	PBN	—
中間層C用材料		接着材 *	—	—	PBT ブレ ンド	非導電 PBT +J7シ ェル ①	—
外層用材料		PA12	PA12 富 化PA 12	TPEE①	TPEE①	TPEE①	TPEE①
厚み (μm)	内層	100	100	100	100	100	300
	中間層A	200	200	200	350	350	100
	中間層B	100	100	100	100	100	—
	中間層C	100	—	—	200	200	—
	外層	500	600	600	250	250	600
プラズマ処理		—	中間層 B	—	—	—	—
ガソリン透過量 (mg/m/日)		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
耐サワーガソリン性		○	○	○	○	○	○
耐加水分解性		○	○	○	○	○	○
低温柔軟性		○	○	○	○	○	○

*: PBTとPA12を重量比で50:50の割合で配合し、これらを二軸混練機を用いて混練した接着材

【0091】

【表 5】

		実施例	比較例				
		2 5	1	2	3	4	5
内層用材料		非導電 PBT +アセ ル ⑥	PBT	PBN	TPEE①	非導電 PBT +アセ ル ④	非導電 PBT +アセ ル ⑦
中間層A用材料		PBN	—	—	PBN	PBN	PBN
中間層B用材料		—	—	—	—	—	—
中間層C用材料		—	—	—	—	—	—
外層用材料		TPEE①	TPEE①	TPEE①	TPEE①	TPEE①	TPEE①
厚み (μm)	内層	300	400	400	300	300	300
	中間層A	100	—	—	100	100	100
	中間層B	—	—	—	—	—	—
	中間層C	—	—	—	—	—	—
	外層	600	600	600	600	600	600
プラズマ処理		—	—	—	—	—	—
ガソリン透過量 (mg/m/日)		<0.1	11.0	305	<0.1	<0.1	<0.1
耐サワーガソリン性		○	○	○	×	○	○
耐加水分解性		○	×	○	○	○	○
低温柔軟性		○	×	×	○	×	○
備考		—	—	—	—	—	*

* : 耐熱老化性が悪く、ガソリンによる膨潤が大きい

【0092】

上記結果から、全実施例品は、ガソリン低透過性、耐サワーガソリン性、耐加水分解性および低温柔軟性のすべての特性に優れていることがわかる。

【0093】

これに対して、比較例1品は、内層がPBTで構成されているため、ホース取

り付け部が金属製パイプの圧入により拡張されて生じる歪みにより内層にわずかながら経時的にクラックが生じ、そこからガソリンが漏れやすくなり、ガソリン透過量がやや多く、低温柔軟性および耐加水分解性が劣ることがわかる。比較例 2 品は、内層が PBN で構成されているため、ホース取り付け部が金属製パイプの圧入により拡張されて生じる歪みにより内層に経時的にクラックが生じ、そこからガソリンが漏れやすくなり、ガソリン透過量が著しく多く、低温柔軟性にも劣ることがわかる。比較例 3 品は、内層がポリエーテル成分の多い PBT 系 TPPE ①で構成されているため、ホース折れが生じ、耐サワーガソリン性が劣ることがわかる。比較例 4 品は、内層に用いるコアシェルポリマーの割合が少なすぎるため、ホース折れが生じ、低温柔軟性が劣ることがわかる。比較例 5 品は、内層に用いるコアシェルポリマーの割合が多すぎるため、耐熱老化性が低下し、ガソリンによる膨潤も大きかった。

【0094】

【発明の効果】

以上のように、本発明の燃料系ホースは、燃料系ホースの少なくとも内層が、ポリエステル系樹脂（A 成分）と、コアシェルポリマー（B 成分）とを所定の割合で配合して構成されているため、燃料低透過性および耐サワーガソリン性に優れるとともに、低温柔軟性にも優れている。

【0095】

また、燃料系ホースの少なくとも内層を、導電剤を用いて導電化すると、燃料ポンプで発生した静電気をホース外部へ放電して逃がすことができるため、静電気による燃料（ガソリン等）への引火等の事故を未然に防止することができる。

【0096】

また、燃料系ホースの構成層全てを、ポリエステル系樹脂にて構成すると、接着剤レスで各層を接着することができるため、作業性等の点で好ましい。

【0097】

また、ポリアミドを用いて燃料系ホースの最外層を形成した場合には、ホースの低温柔軟性が向上する。

【0098】

また、先に述べた、P B T等のポリエステル系樹脂（a）を用いて形成された中間層の外周に、放電加工処理面を介して、アミン富化樹脂層を積層形成した場合には、接着剤レスで、中間層とアミン富化樹脂層を接着することができるため、作業性等の点で好ましい。

【0099】

先に述べた、P B T等のポリエステル系樹脂（a）を用いて、燃料系ホースの中間層の少なくとも一つを形成した場合には、ホースの燃料低透過性が向上するようになる。

【0100】

また、先に述べた、P B T系熱可塑性エラストマー等の材料（b）を用いて、燃料系ホースの最外層を形成した場合には、ホースの低温柔軟性がさらに向上する。

【0101】

また、上記（a）の材料で構成された中間層に接する外周層および内周層を、ポリブチレンテレフタレートとエラストマー成分を混合してなるブレンド物、およびコアシェル構造を有する微粒子を含有するポリブチレンテレフタレートの少なくとも一方の材料で構成した場合には、ホースの低温柔軟性がさらに向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】

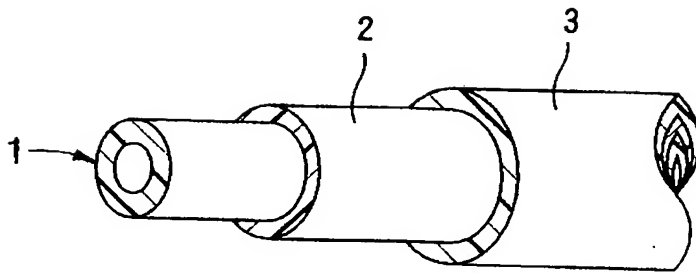
本発明の燃料系ホースの一例を示す構成図である。

【符号の説明】

- 1 内層
- 2 中間層
- 3 外層

【書類名】 図面

【図 1】



1 : 内層
2 : 中間層
3 : 外層

【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 自動車用燃料等に対する低透過性に優れ、しかも耐サワーガソリン性にも優れた燃料系ホースを提供する。

【解決手段】 少なくとも 1 つの構成層を備えた燃料系ホースであって、上記ホースの少なくとも内層 1 が、下記の (A) および (B) を用いて形成され、上記 (B) の配合割合が、上記 (A) 1 0 0 重量部に対して、5 ～ 6 0 重量部の範囲内である。

(A) ポリエステル系樹脂。

(B) コアシェル構造を有する微粒子。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 1 3 8 3 4 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 1 9 6 0 2]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 1 1 月 1 5 日

[変更理由]

住所変更

住 所

愛知県小牧市東三丁目 1 番地

氏 名

東海ゴム工業株式会社